

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開 2000-329895 (P2000-329895A)

(43) 【公開日】 平成 12 年 11 月 30 日 (2000. 11. 30)

(54) 【発明の名称】 原子炉プラントの運転方法及び原子炉プラントの廃液処理方法

(51) 【国際特許分類第 7 版】 G21D 3/08 GDB  
G21C 19/307 G21D 1/00

【F1】 G21D 3/08 GDB X G21C 19/  
30 L G21D 1/00 X

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 10

【出願形態】 OL

【全頁数】 10

(21) 【出願番号】 特願平 11-141139

(22) 【出願日】 平成 11 年 5 月 21 日 (1999. 5. 21)

(71) 【出願人】

【識別番号】 000005108

【氏名又は名称】 株式会社日立製作所

【住所又は居所】 東京都千代田区神田駿河台四丁目 6 番地

(72) 【発明者】

【氏名】 内田 俊介

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目 2 番 1 号  
株式会社日立製作所電力・電機開発本部内

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication 2000 - 329895(P2000 - 329895A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 2000 November 30 days (2000.11.30)

(54) [Title of Invention] OPERATING METHOD OF ATOMIC REACTOR PLANT AND WASTE LIQUID TREATMENT METHOD OF ATOMIC REACTOR PLANT

(51) [International Patent Classification 7th Edition] G21D 3/08 GDB G21C 19/307 G21D 1/00

[FI] G21D 3/08 GDB X G21C 19/30 L G  
D 1/00 X

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 10

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 10

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 11 - 141139

(22) [Application Date] 1999 May 21 day (1999.5.21)

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000005108

[Name] HITACHI LTD. (DB 69-054-1503)

[Address] Tokyo Chiyoda-ku Kanda Surugadai 4-Chome 6

(72) [Inventor]

[Name] Uchida Shunsuke

[Address] Inside of Ibaraki Prefecture Hitachi City Omika-cho 7 Chome 2-1 Hitachi Ltd. (DB 69-054-1503) electric power \* electric equipment development headquarters

(72) 【発明者】

【氏名】 西野 由高

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目 2 番 1 号  
株式会社日立製作所電力・電機開発本部内

(72) 【発明者】

【氏名】 大角 克己

【住所又は居所】 茨城県日立市幸町三丁目 1 番 1 号 株  
式会社日立製作所日立工場内

(74) 【代理人】

【識別番号】 1 0 0 0 7 5 0 9 6

【弁理士】

(57) 【要約】

【課題】 構造材の腐食電位を低減すると共に、プラントの稼働率を向上する。

【解決手段】 不溶性貴金属微粒子は、炉浄化系配管 2 3 に接続される粒子供給管 2 4 から炉浄化系配管 2 3 内に供給される。炉浄化系配管 2 3 内に供給された不溶性貴金属微粒子は、給水配管 2 0 を経て原子炉圧力容器 1 内に供給される。更に、不溶性貴金属微粒子は、ダウンカメラ 1 4 及び下部プレナム 2 に達する。注入される不溶性貴金属微粒子は、粒径が  $10\ \mu\text{m}$  以下であり、好ましくは  $0.1\ \mu\text{m}$  以下である。構造材表面に付着した不溶性貴金属微粒子の作用により、表面での水素酸化によるアノード電流が増加し、構造材の腐食電位が低減する。

(72) [Inventor]

[Name] Nishino Yutaka

[Address] Inside of Ibaraki Prefecture Hitachi City Omika-cho 7  
Chome 2-1 Hitachi Ltd. (DB 69-054-1503) electric power \*  
electric equipment development headquarters

(72) [Inventor]

[Name] Osumi Katsumi

[Address] Inside of Ibaraki Prefecture Hitachi City Saiwai-cho 3  
Chome 1-1 Hitachi Ltd. (DB 69-054-1503) Hitachi factory

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Applicant Code] 100075096

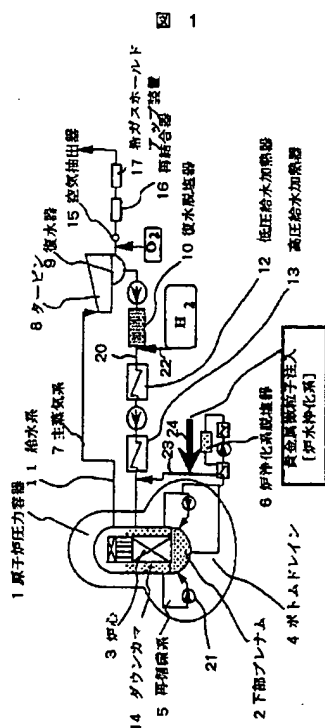
[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Problem] As corrosion potential of structure material is decreased, working efficiency of plant it improves.

[Means of Solution] Insolubility noble metal microparticle from particle supply pipe 24 which is connected to furnace purification type pipe 23 is supplied inside furnace purification type pipe 23. insolubility noble metal microparticle which is supplied inside furnace purification type pipe 23, passing by water supply pipe 20, is supplied inside atomic reactor pressure vessel 1. Furthermore, insolubility noble metal microparticle reaches to down camera 14 and bottom plenum 2. As for insolubility noble metal microparticle which is filled, particle diameter is  $10\ \mu\text{m}$  or less, is the preferably  $0.1\ \mu\text{m}$  or less. anode current due to hydrogen oxidation with surface with action of insolubility noble metal microparticle which deposits in structural material surface, increases, corrosion potential of

structural material decreases.



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】原子炉の冷却材に水を注入する、原子炉の運転中に、冷却材中に不溶性貴金属粒子を注入することを特徴とする原子炉プラントの運転方法。

【請求項 2】原子炉の運転中に、原子炉の冷却材に不溶性貴金属粒子を注入し、前記冷却材に水を注入することを特徴とする原子炉プラントの運転方法。

【請求項 3】前記冷却材内の前記不溶性貴金属粒子の濃度を計測し、計測された前記不溶性貴金属粒子の濃度が設定値を下回った場合に前記不溶性貴金属粒子を注入する請求項 1 または請求項 2 の原子炉プラントの運転方法。

【請求項 4】原子炉内の前記冷却材の pH を弱アルカリに制御する請求項 1 または請求項 2 の原子炉プラントの運転方法。

【請求項 5】前記不溶性貴金属粒子が原子炉内の前記冷却材を浄化する原子炉浄化系に注入される請求項 1 乃至

## [Claim(s)]

[Claim 1] Hydrogen is filled to coolant of atomic reactor, on on stream of the atomic reactor, operating method of atomic reactor plant which designates that insolubility noble metal particle is filled in coolant as feature.

[Claim 2] On on stream of atomic reactor, insolubility noble metal particle is filled to coolant of the atomic reactor, operating method of atomic reactor plant which designates that hydrogen is filled to aforementioned coolant as feature.

[Claim 3] Operating method of atomic reactor plant of Claim 1 or Claim 2 which fills aforementioned insolubility noble metal particle to case where concentration of aforementioned insolubility noble metal particle which measures concentration of aforementioned insolubility noble metal particle inside the aforementioned coolant, is measured is less than set value.

[Claim 4] Operating method of atomic reactor plant of Claim 1 or Claim 2 which controls pH of the aforementioned coolant inside atomic reactor in weak alkali.

[Claim 5] Operating method of atomic reactor plant of any of Claim 1 through Claim 4 which is filled in the atomic reactor

請求項 4 のいずれかの原子炉プラントの運転方法。

【請求項 6】前記不溶性貴金属粒子が原子炉に接続される給水系に注入される請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかの原子炉プラントの運転方法。

【請求項 7】前記不溶性貴金属粒子は担体に貴金属を添着したものである請求項 1 乃至請求項 6 のいずれかの原子炉プラントの運転方法。

【請求項 8】前記不溶性貴金属粒子は粒径が約  $0.1 \mu\text{m}$  以下である請求項 1 乃至請求項 7 のいずれかの原子炉プラントの運転方法。

【請求項 9】原子炉から排出された、不溶性貴金属粒子を含む冷却材を、活性炭層を通し、前記不溶性貴金属粒子を前記活性炭によって除去する原子炉プラントの廃液処理方法。

【請求項 10】前記活性炭を焼却する請求項 9 の原子炉プラントの廃液処理方法。

#### 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、原子炉プラントの運転方法及び原子炉プラントの廃液処理方法に係り、特に、沸騰水型原子力発電プラント（以下BWRプラントと称する）の構造材の腐食損傷を抑制するのに好適な原子炉プラントの運転方法及び原子炉プラントの廃液処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】BWRプラントにおいて、原子炉圧力容器内、特に原子炉圧力容器下部の構造材の健全性（主として応力腐食割れの発生及び進展の抑制）を確保するために、一次冷却材中に水素が注入されている（特開平5-100087号公報）。BWRプラントにおける水素注入では、給水系に設けられた復水脱塩器の出口側で給水配管内に水素が注入される。この水素は、給水と共に原子炉圧力容器内に導かれる。結果として、水素は、原子炉圧力容器内の一次冷却材（炉水）中に注入されることになる。原子炉圧力容器と炉心シュラウドとの間に形成される

purification system where aforementioned insolubility noble metal particle purifies the aforementioned coolant inside atomic reactor.

[Claim 6] Operating method of atomic reactor plant of any of Claim 1 through Claim 4 which is filled in the water supply system where aforementioned insolubility noble metal particle is connected to atomic reactor.

[Claim 7] As for aforementioned insolubility noble metal particle operating method of atomic reactor plant of any of the Claim 1 through Claim 6 which is something which impregnates noble metal in support.

[Claim 8] As for aforementioned insolubility noble metal particle operating method of atomic reactor plant of any of the Claim 1 through Claim 7 where particle diameter is approximately  $0.1 \mu\text{m}$  or less.

[Claim 9] Coolant which was discharged from atomic reactor, includes insolubility noble metal particle, through activated charcoal layer, removes aforementioned insolubility noble metal particle with the aforementioned activated carbon waste liquid treatment method of atomic reactor plant which.

[Claim 10] Waste liquid treatment method of atomic reactor plant of Claim 9 which aforementioned activated carbon incineration is done.

#### [Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention relates to operating method of atomic reactor plant, and waste liquid treatment method of the atomic reactor plant especially, regards operating method of preferred atomic reactor plant and waste liquid treatment method of the atomic reactor plant in order to control corrosion damage of structure material of boiling water type nuclear power plant (It names BWR plant below . ).

[0002]

[Prior Art] In BWR plant, inside atomic reactor pressure vessel, in order to guarantee soundness (Mainly of stress corrosion and cracking and control of development) of the structural material of especially atomic reactor pressure vessel bottom, hydrogen is filled in primary coolant, (Japan Unexamined Patent Publication Hei 5 - 100087 disclosure). With hydrogen fill in BWR plant, with outlet side of condensate desalting vessel which is provided in water supply system hydrogen is filled inside water supply pipe. This hydrogen with water supplying is led inside atomic reactor pressure vessel. As

環状のダウンカマ部で、注入した水素と炉水に含まれた酸素（あるいは過酸化水素）との直接反応（あるいはOHラジカルなどを介した間接反応）により、ダウンカマ部、及び原子炉圧力容器内の下部炉心支持板よりも下方の下部プレナムにおいて、炉水に含まれた酸素あるいは過酸化水素の濃度が低減される。

【0003】水素の注入量がある値以上に増加すると、原子炉圧力容器内で短半減期の放射性物質（窒素16）の生成量が増加し、水蒸気に伴って原子炉圧力容器からタービンに導かれる窒素16の量も増加する。窒素16は炉心における水の放射化反応によって生成される。タービンに導かれる窒素16の増加は、タービンの表面線量率の増加を招く。表面線量率の増加を抑制するために、最適な水素注入量が提案されている（文献1；S. Uchida et al., J. Nucl. Sci. Technol. 35, 301(1998)）。

【0004】原子炉圧力容器内の構造材の腐食抑制は、水素注入量が多い程、効果が大い。しかしながら、前述したように、水素注入量の増加は、タービンの表面線量率の増加につながる。タービンの表面線量率の増加は、タービン系を中心としたプラント点検、保守および環境線量率の観点から好ましくないものではない。

【0005】タービンの表面線量率の増加を抑制し、構造材の腐食を抑制するために、炉水中に貴金属（白金、ロジウム、パラジウム等）を注入する貴金属注入（NMCA：noble metal chemical addition）が提案されている（文献2；S. Hettiarachchi, et al., Proc. 1998 JAIF Int. Conf. Water Chem. In Nucl. Power Plants, 155, Japan Atomic Industrial Forum, Oct. 13-16, Kashiwaki, Japan (1998)）。特開平8-226994号公報も、溶解性の貴金属化合物を用いたNMCAを記載する。

【0006】NMCAは、BWRプラントの停止時あるいは起動時の低温時に、貴金属を錯体の形で原子炉浄化系内の一次冷却水（炉水）に注入する。この一次冷却水は、給水系を経由して原子炉圧力容器内に導かれる。貴金属の錯体は加水分解され、原子状の貴金属が構造材の接液表面に安定な状態でプレーティングされる。貴金属錯体の加水分解温度の制約より、貴金属錯体は、原子炉

result, hydrogen means to be filled in primary coolant (furnace water) inside the atomic reactor pressure vessel. Is formed with atomic reactor pressure vessel and furnace heart シュラ Aralia cordata Thunb. with the downカマ section of ring shape which, Are included in furnace water in bottom preナム of downward direction the hydrogen and oxygen which are included in furnace water (Or hydrogen peroxide) with with the direct reaction (Or it is through OH radical etc indirect reaction), downカマ section, in comparison with the bottom furnace heart support plate inside and atomic reactor pressure vessel, oxygen which it filled or concentration of hydrogen peroxide is decreased.

[0003] When it increases in value or greater which is injected a mount of hydrogen, the produced amount of radioactive substance (nitrogen 16) of short half-life increases inside atomic reactor pressure vessel, also the quantity of nitrogen 16 which from atomic reactor pressure vessel is led to turbine attendant upon water vapor increases. As for nitrogen 16 it is formed by emission conversion reaction of water in furnace heart. Increase of nitrogen 16 which is led to turbine causes increase of surface dose ratio of turbine. In order to control increase of surface dose ratio, optimum hydrogen injected amount is proposed, ( literature 1; S. Uchida et al., J. Nucl. Sci. technology 35, 301(1998)).

[0004] As for corrosion inhibition of structure material inside atomic reactor pressure vessel, extent and effect where hydrogen injected amount is many are large. But, as mentioned earlier, increase of hydrogen injected amount is connected to the increase of surface dose ratio of turbine. Increase of surface dose ratio of turbine, is not desirable ones from the viewpoint of plant inspection, conservation or environment dose ratio which designate turbine as center.

[0005] Increase of surface dose ratio of turbine is controlled, in order to control the corrosion of structural material, noble metal fill (NMCA: noble metal chemical addition) which fills noble metal (Such as platinum, rhodium, palladium) to furnace under water is proposed, ( literature 2; S. Hettiarachchi, et al., Proceedings 1998 JAIF Int. Conf. Water Chem. In Nucl. Power Plants, 155, Japan Atomic Industrial Forum, Oct 13-16, Kashiwaki, Japan (1998)). [Also Japan Unexamined Patent Publication Hei 8 - 226994 disclosure, states NMCA which uses noble metal compound of solubility.] - whose is the

[0006] NMCA, at time of low temperature at time of downtime or starting of BWR plant, fills noble metal to primary cooling water (furnace water) of atomic reactor purification inside of system in form of complex. This primary cooling water is led inside atomic reactor pressure vessel via water supply system. complex of noble metal is done hydrolysis, noble metal of atomic state in the liquid contact surface of structural material

運転中での高温水中への注入は困難であるので、上記のようにBWRプラントの停止時あるいは起動時の低温時に注入する必要がある。BWRプラントは、燃料交換後のBWRプラント起動から、次の燃料交換を行うためのBWRプラント停止までの期間は、運転サイクルと呼ばれる。

【0007】構造材表面では貴金属を触媒とした水素の酸化が促進され、水素の酸化に伴う電流が流れる。この結果、構造材表面での腐食電位が低減される。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】文献2に記載されているように、構造材表面に貴金属を様にプレーティングするために、BWRプラントの起動時あるいは停止時における貴金属注入操作は約2日を要する。これは、BWRプラントの稼働率向上にとっては好ましいことではない。構造材表面にプレーティングされた貴金属は時間の経過と共に溶出するので、以後の運転サイクルでも、BWRプラントの起動時あるいは停止時においてNMCAが適宜実行される。

【0009】本発明の目的は、構造材の腐食電位を低減すると共に、プラントの稼働率を向上できる原子炉プラントの運転方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成する本発明の特徴は、原子炉の冷却材に水素を注入する、原子炉の運転中に、冷却材中に不溶性貴金属粒子を注入することにある。

【0011】冷却材に不溶性貴金属粒子を注入するので、加水分解を必要とせず高温の冷却材にも不溶性貴金属粒子を注入することができ、原子炉の運転中であればいつでも冷却材に不溶性貴金属粒子を注入することができる。これにより、1つの燃料サイクルにおける原子炉の起動または停止に要する時間を、NMCAを実施する従来のBWRの起動または停止に要する時間よりも短縮できる。従って、プラントの稼働率が向上する。また、不溶性貴金属粒子は、構造材表面への付着及びその表面からの離脱を繰り返すが、構造材表面に設定値以上の表面密度で付着している。このため、構造材の腐食電位を低減できる。

plating is done with stable state. Because from restriction of hydrolysis temperature of noble metal complex, as for noble metal complex, as for fill to in hot water in atomic reactor on stream it is difficult, as description above it is necessary to fill at time of low temperature at the time of downtime or starting of BWR plant. As for BWR plant, from BWR plant startup after fuel exchanging, as for the time to BWR plant stop in order to do next fuel exchange, it is called the driving cycle.

[0007] With structure material surface oxidation of hydrogen which designates noble metal as the catalyst is promoted, current which accompanies oxidation of the hydrogen flows. As a result corrosion potential with structure material surface is decreased.

[0008]

[Problems to be Solved by the Invention] Way it is stated in literature 2, in structure material surface noble metal evenly in order the plating to do, noble metal injection operation at time or downtime of starting the BWR plant requires approximately 2 day. This for operating rate improvement of BWR plant is not desirable thing. Because with passage of time it liquates noble metal which plating is done in structure material surface, NMCA is appropriately executed even with the driving cycle from now on in when or downtime starting BWR plant.

[0009] Object of this invention, as corrosion potential of structure material is decreased, the working efficiency of plant is to offer operating method of atomic reactor plant which it can improve.

[0010]

[Means to Solve the Problems] Feature of this invention which achieves above-mentioned object fill the hydrogen to coolant of atomic reactor, on stream of atomic reactor, it is to fill insolubility noble metal particle in coolant.

[0011] Because insolubility noble metal particle is filled to coolant, if hydrolysis it does not need and it is possible in coolant of high temperature to fill the insolubility noble metal particle and, it is a on stream of atomic reactor, insolubility noble metal particle can be filled to the coolant anytime. Because of this, it can shorten time when it requires in starting or stopping atomic reactor in fuel cycle of one, in comparison with the time when it requires in starting or stopping conventional BWR which executes NMCA. Therefore, working efficiency of plant improves. In addition, insolubility noble metal particle repeats deposit to structural material surface and these separation from its surface, but in structural material surface it has deposited with the surface density of setting or higher. Because of this, corrosion potential of structural material can be decreased.

【0012】好ましくは、冷却材内の不溶性貴金属粒子の濃度をモニタし、不溶性貴金属粒子の濃度が設定値を下回った場合に不溶性貴金属粒子を注入する。

【0013】常に構造材表面に設定値以上の表面密度で不溶性貴金属粒子を付着させておくためには、冷却材中にある量以上の不溶性貴金属粒子が存在する必要がある。計測された不溶性貴金属粒子の濃度が設定値を下回った場合に不溶性貴金属粒子を注入するので、設定値以上の表面密度で不溶性貴金属粒子を常に構造材表面に付着させておくことができる。

【0014】好ましくは、原子炉内の冷却材のpHを弱アルカリに制御するとよい。弱アルカリにすることにより構造材表面に存在する亀裂先端部での腐食電位を低減することができ、構造材の腐食を更に低減できる。

【0015】好ましくは、貴金属を担体に添着させて不溶性貴金属粒子を構成するとよい。担体は表面積が大きいので添着された貴金属と冷却材との接触面積が増加する。従って、構造材の腐食電位が更に減少する。担体としては、シリカ、アルミナなどの酸化物粒子を用いるとよい。

【0016】更に、好ましくは、不溶性貴金属粒子の粒径は約0.1  $\mu\text{m}$  以下にするとよい。不溶性貴金属粒子の粒径が約0.1  $\mu\text{m}$  以下であるので、この不溶性貴金属粒子は、原子炉内の冷却材を浄化する原子炉浄化系の浄化装置である脱塩器内の樹脂層によって除去されなくこの脱塩器を通過する。従って、冷却材に含まれた不溶性貴金属粒子は構造材の腐食電位低減のために有効に活用できる。

【0017】貴金属としては、白金、パラジウム、ロジウム、オスミウム、ルテニウム及びイリジウムなどの水素酸化に寄与する白金族系の金属、及び非白金系金属であるジルコニウム及びチタニウムなど光反応の助けを借りて水素酸化に寄与する金属のうちから選ばれた少なくとも1つの金属を用いるとよい。

【0018】本発明は以下に述べる検討結果に基づいてなされたものである。この検討結果を以下に詳細に述べる。

【0019】水素注入の原理を図4に示す。図中におい

[0012] Concentration of insolubility noble metal particle inside preferably and coolant monitor is done, insolubility noble metal particle is filled to case where concentration of insolubility noble metal particle is less than set value.

[0013] In order always in structural material surface insolubility noble metal particle to deposit with surface density of the setting or higher, it is necessary for insolubility noble metal particle above quantity which is in coolant to exist. Because insolubility noble metal particle is filled to case where concentration of insolubility noble metal particle which is measured is less than set value, always to deposit as the structural material surface it can designate insolubility noble metal particle with surface density of setting or higher.

[0014] PH of coolant inside preferably and atomic reactor should have been controlled in weak alkali. It is possible, furthermore can decrease corrosion of structural material to decrease corrosion potential with crack end part which exists in structural material surface by making the weak alkali.

[0015] Impregnating preferably and noble metal in support, it should have formed insolubility noble metal particle. Because support surface area is large, contact area of noble metal and the coolant which are impregnated increases. Therefore, corrosion potential of structural material furthermore decreases. As support, silica, alumina or other oxide particle should have been used.

[0016] Furthermore, particle diameter of preferably and insolubility noble metal particle approximately 0.1  $\mu\text{m}$  or less it should have made. Because particle diameter of insolubility noble metal particle is approximately 0.1  $\mu\text{m}$  or less, this insolubility noble metal particle is not removed by resin layer inside desalting vessel which is a cleaning equipment of the atomic reactor purification type which purifies coolant inside atomic reactor and passes this desalting vessel. Therefore, it can utilize insolubility noble metal particle which is included in coolant effectively for corrosion potential decrease of structural material.

[0017] As noble metal, metal of platinum family type which contributes to the platinum, palladium, rhodium, osmium, ruthenium and iridium or other hydrogen oxidation, and borrowing help of photoreaction such as zirconium, and titanium which are a non-platinum-based metal it should have used the metal of at least one which is chosen from among metal which contribute to hydrogen oxidation.

[0018] As for this invention it is something which can be done on basis of the result of examination which is expressed below. Result of this examination is expressed in detail below.

[0019] Principle of hydrogen fill is shown in Figure 4. In in the

て、白抜きの矢印は蒸気の流れを示し、黒の矢印は冷却水の流れを示す。水素は給水系から原子炉に入り、原子炉内の冷却水（炉水）に混じった後、ダウンカマ部に至る。注入効果はダウンカマ部での水素濃度で決まるため、水素注入量の指標としては、給水内のその濃度よりもむしろダウンカマ部内でのその濃度、すなわち次の相関で定義される炉心換算水素濃度  $[H_2]_{\text{eff}}$  が採用される。

$$[0020] \quad [\text{炉心換算水素濃度}] = [\text{給水中の水素濃度}] \times [\text{給水流量}] / [\text{再循環流量}]$$

炉心換算水素濃度の増加とともに、図5に示すように、炉水の酸素濃度（測定値）が低下する。酸素濃度計によって炉水中の酸素濃度が測定される。炉内雰囲気では酸素とほぼ等濃度の過酸化水素が炉水中に存在する。サンプリング系でサンプリングされた炉水が酸素濃度計まで導かれる間に、サンプリングされた炉水に含まれた過酸化水素の大半が熱分解して酸素に代わってしまう。このため、酸素濃度計で測定された酸素濃度に対応する酸素が、原子炉内の炉水に含まれているわけではない。酸素濃度計での測定値は、含まれている過酸化水素の影響を受けた値である。このため、ここでは、測定された酸素濃度を実効酸素濃度  $[O_2]_{\text{eff}}$  と定義する。すなわち、実効酸素濃度は次式のように表される。

$$[0021] \quad [\text{実効酸素濃度}] = [\text{酸素濃度}] + 0.5 \times [\text{過酸化水素濃度}]$$

実効酸素濃度が20ppb以下の範囲において、ステンレス鋼の応力腐食割れの発生及びその進展が抑制される。水素注入量の目標値は、第1に、実効酸素濃度がこの目標値（20ppb）以下になる値である。一方、BWRプラントにおける水素注入においてはタービン系の表面線量率を上昇させないことが望まれる。すなわち、炉心において以下に示す水の放射化反応によって生成される放射性の窒素-16 ( $^{16}\text{N}$ ) の一部がボラタイルなアンモニウム形態となって、蒸気に同伴して

$^{16}\text{O}(n, p)^{16}\text{N}$  [10MeV以上のk高エネルギー中性子による反応]

e diagram, arrow of white-out shows flow of vapor, the arrow of black shows flow of cooling water. hydrogen after blending to cooling water (furnace water) inside atomic reactor entering the atomic reactor from water supply system, reaches to down cam section. As for fill effect in order to be decided with hydrogen concentration in down cam section, as indicator of hydrogen injected amount, rather is defined with the concentration, namely following correlation in down cam circles in comparison with concentration inside water supplying furnace heart conversion hydrogen concentration  $[H_2]_{\text{eff}}$  which is adopted.

$$[0020] \quad [\text{Furnace heart conversion hydrogen density}] [\text{hydrogen concentration in water supplying}] \times [\text{water supplying flow}] / [\text{recycle stream quantity}]$$

As with increase of furnace heart conversion hydrogen concentration, shown in the Figure 5, oxygen concentration (measured value) of furnace water decreases. furnace underwater oxygen concentration is measured by oxygen concentration meter. With atmosphere inside furnace oxygen such as hydrogen peroxide of the concentration exists almost in furnace underwater. While furnace water which sampling is done is led to oxygen concentration meter, large portion of hydrogen peroxide which is included in furnace water which the sampling is done thermal decomposition doing with sampling system, it substitutes to the oxygen. Because of this, oxygen which corresponds to oxygen concentration which was measured with oxygen concentration meter, is not case that it is included in the furnace water inside atomic reactor. measured value with oxygen concentration meter is value which receives influence of the hydrogen peroxide which is included. Because of this, here, oxygen concentration which was measured is defined the effective oxygen concentration  $[O_2]_{\text{eff}}$ . namely, effective oxygen concentration is displayed like next formula.

$$[0021] \quad [\text{Effective oxygen concentration}] = [\text{oxygen concentration}] + 0.5 \times [\text{hydrogen peroxide concentration}]$$

Effective oxygen concentration occurrence and its development of stress corrosion and cracking of the stainless steel are controlled in range of 20 ppb or less. goal value of hydrogen injected amount in 1st, is value to which the effective oxygen concentration is below this goal value (20 ppb). On one hand, it is desired surface dose ratio of turbine at time of hydrogen filling in BWR plant that it does not rise. Portion of nitrogen-16 ( $^{16}\text{N}$ ) of radioactivity which is formed by emission conversion reaction of water which shows below in namely, furnace heart bora tile becoming the ammonia form, accompanying to vapor

$^{16}\text{O}(n, p)^{16}\text{N}$  [It depends on k high energy neutron above 10 MeV reaction]



タービン系に移行する割合が増える。この結果、タービン系の表面線量率が増大する。

【0022】 水素注入を行ったときにおけるタービン系表面線量率（主蒸気系（MS）線量率）は、図5に示されている。タービン系表面線量率の増大は、運転中における点検員が受ける放射線線量の増大を招く可能性がある。このため、許容MS線量を上限として、水素注入量は制限される、この結果、図5に示すように最適な水素注入量が決められる（文献1）。

【0023】 原子炉圧力容器内における炉水中の酸素及び過酸化水素の各濃度を直接測定することは、サンプリング配管内での過酸化水素の熱分解のために非常に難しい。このため、実効酸素濃度の測定値、及びラジオリシスモデルによる水の放射線分解の理論解析に基づいて、酸素及び過酸化水素の各濃度を計算により求めている。炉水中の酸素濃度、水素濃度、過酸化水素濃度、及び腐食電位（ECP）の炉心換算水素濃度に対する変化を、図6に示す。水素注入の結果、酸素濃度は急激に低下するが、過酸化水素濃度は炉心換算水素濃度が約15ppbになったときに減少する。しかし、過酸化水素濃度が十分に低下しても腐食電位はなかなか低下せず水素注入量が炉心換算水素濃度で約60ppbを越えて急激に低下する。これは、腐食電位の低下が過酸化水素の減少よりも水素量の増加によるものである。すなわち、水素によって過酸化水素支配型の酸化被膜が還元され、新たな被膜性状に変わるため、アノード分極特性に変化が生じる。この結果、腐食電位が過酸化水素支配型を脱する。構造材の亀裂進展速度は、過酸化水素雰囲気での酸化被膜支配の場合には過酸化水素濃度に依存し難く、この被膜が壊れて還元型あるいは酸素支配型の酸化被膜となると酸化濃度に依存するようになる。

【0024】 こうして、実効酸素濃度で注入量を決める場合には、上記のようなプロセスで最適値を決めることができる。しかし、ステンレス鋼に対しては応力腐食割れの水質環境の指標として、実効酸素濃度に代わって腐食電位が主流となりつつある。

Ratio which moves to turbine increases. As a result, surface dose ratio of turbine increases.

[0022] When filling hydrogen, turbine surface dose ratio (primary steam (MS) dose ratio) is shown in Figure 5. As for increase of turbine surface dose ratio, there is a possibility which causes the increase of radiation dose which inspection member in on stream receives. Because of this, hydrogen injected amount is restricted, as a result, shown in the Figure optimum hydrogen injected amount is decided with approved MS dose as upper limit, (literature 1).

[0023] Direct measurement furnace underwater oxygen and each concentration of hydrogen peroxide inside atomic reactor pressure vessel it is very difficult because of thermal decomposition of the hydrogen peroxide inside sampling pipe to do. Because of this, measured value of effective oxygen concentration, on basis of the theoretical analysis of radiation disassembly of water with and radio lysis model, each concentration of oxygen and hydrogen peroxide is sought with calculation. furnace underwater oxygen concentration, hydrogen concentration, hydrogen peroxide concentration, change for furnace heart conversion hydrogen concentration of and corrosion potential (ECP), is shown in Figure 6. Result of hydrogen fill, oxygen concentration decreases suddenly, but hydrogen peroxide concentration decreases when furnace heart conversion hydrogen concentration becomes approximately 15 ppb. But, hydrogen peroxide concentration decreasing to fully, corrosion potential very does not decrease and hydrogen injected amount is furnace heart conversion hydrogen concentration and exceeding approximately 60 ppb, it decreases suddenly. This decrease of corrosion potential is something due to increase of the hydrogen amount in comparison with decrease of hydrogen peroxide. oxide film of hydrogen peroxide dominant type is reduced by namely, hydrogen, in order to change to new coating property condition, change occurs in anode polarization characteristic. As a result, corrosion potential escapes hydrogen peroxide dominant type. When crack development rate of structural material, in case of oxide film control with hydrogen peroxide atmosphere is difficult to depend on hydrogen peroxide concentration, this coating being broken, oxide film of reducing type or oxygen dominant type becomes, it reaches point where it depends on oxidizing species concentration.

[0024] In this way, when injected amount is decided with effective oxygen concentration, as description above it is possible to decide optimum value with process. corrosion potential is becoming mainstream as indicator of water quality environment of the stress corrosion and cracking, in place of effective oxygen concentration but, vis-a-vis stainless steel.

【0025】SCC発生と進展を抑制するための腐食電位は $-230\text{ mV}-\text{SHE}$ である。腐食電位を指標にして水素注入を実施するためには、注入水素量を増大させることが必要となる。しかし、これは放射性的の $^{16}\text{N}$ の主蒸気への同伴を助長し、タービン系の線量率を増大させることにつながり、タービン系を中心としたプラント点検、保守および環境線量率の観点から好ましいものではない。

【0026】この水素注入による $^{16}\text{N}$ の生成を抑制して腐食電位の低減を図る技術として、前述したNMCAがある。NMCAを実行した場合、注入された貴金属の錯体は加水分解されて、貴金属が構造材表面に原子状で付着される（プレーティングされる）。図7に示すように、NMCAによって、水素と酸素の濃度比（水素／酸素）が増大すると、NMCAを実施しない場合における構造材（304SS）に比べてNMCAを実施した場合における構造材（304SS(Pd)で示す）の腐食電位が著しく低減する。

【0027】しかしながら、前述したようにNMCAは、プラントの稼働率を低減させる。発明者等は、NMCAによる腐食電位の低減効果を損なわずに、この問題を解消できる解決案を種々検討した。この結果、発明者等は、前述した貴金属を不溶性粒子とすることにより、炉水に注入されたこの不溶性貴金属粒子は、貴金属の錯体に比べて構造材表面への付着性能が劣り、ミクロ的には構造材表面への付着、そこからの脱離を容易に繰り返すが、マクロ的にはある表面密度で構造材表面に付着しているという現象を新たに見出した。この現象は、不溶性貴金属粒子の粒径が細くなるほど顕著に現れる。

【0028】この新しく発見した現象を、図8を用いて以下に具体的に説明する。給水系または原子炉浄化系から注入された不溶性貴金属粒子は、原子炉内に導かれる。図8に示すように、厳密には、酸化皮膜が構造材表面に存在する。炉水に含まれた不溶性貴金属粒子は、炉水の流れに垂直方向の流れ揺らぎに乗って表面境界層をよぎって、構造材表面（厳密には酸化皮膜の表面）に到達し、付着速度係数 $\delta\text{ (s}^{-1}\text{)}$ で構造材表面に付着する。このような現象は、貴金属粒子、複数の貴金属で構成された粒子、貴金属酸化物の粒子、複数の貴金属酸化物の混合体である粒子、及びアルミナジルコニウム酸化物などの酸化物粒子を担体としこれに貴金属を担持して構成された粒子等の不溶性貴金属粒子を炉水に注入した場合に生じる。付着速度係数とレイノルズ数 $Re$ の間には（1

[0025] Corrosion potential in order to control SCC occurrence and development is the- 230 mV - SHE. In order to execute hydrogen fill with corrosion potential as indicator, it becomes necessary to increase fill hydrogen amount. But, they are not desirable ones from viewpoint of plant inspection, the conservation or environment dose ratio where this accompanies to primary steam of the  $^{16}\text{N}$  of radioactivity, assist is connected to increasing dose ratio of turbine, designates turbine as center.

[0026] Controlling formation of  $^{16}\text{N}$  with this hydrogen fill, there is an MCA which you mention earlier as technology which assures the decrease of corrosion potential. When N MCA was executed, as for complex of noble metal which was filled hydrolysis being done, ( plating it is done. ) where noble metal in structural material surface deposits with atomic state. As shown in Figure 7, when concentration ratio (hydrogen / oxygen) of hydrogen and oxygen increases with N MCA, corrosion potential of structural material (It shows with 304SS(Pd). ) in case where the N MCA is executed in comparison with structural material (304SS) in case where the N MCA is not executed decreases considerably.

[0027] But, as mentioned earlier, N MCA decreases working efficiency of plant. As for inventor etc, without impairing reducing effect of corrosion potential due to the N MCA, solution plan which can cancel this problem various was examined. As a result, As for inventor etc, This insolubility noble metal particle which was filled in furnace water by designating the noble metal which you mention earlier as insoluble particle, adhesiveness talent to the structural material surface being inferior in comparison with complex of noble metal, repeats deposit to structural material surface and liberation from over there easily in microscopic, but phenomenon that was discovered anew in macroscopic with a certain surface density has deposited in structural material surface. This phenomenon appears extent remarkably particle diameter of insolubility noble metal particle becomes small.

[0028] You explain concretely below phenomenon which this newly is discovered, making use of Figure 8. insolubility noble metal particle which was filled from water supply system or atomic reactor purification system is led inside atomic reactor. As shown in Figure 8, strictly, oxide film exists in structural material surface. As for insolubility noble metal particle which is included in furnace water, riding in the flow fluctuation of perpendicular direction in flow of furnace water, the surface boundary layer is crossed, it arrives in structural material surface (Strictly surface of oxide film), with deposition rate coefficient ( $s^{-1}$ ) deposits in structural material surface. This kind of phenomenon, designates particle, and alumina zirconium oxide or other oxide particle which are a mixture of noble metal oxide of particle, plural of particle, noble metal oxide which

) 式の相関関係がある。

[0029]

$$\delta \propto Re^{0.82} \quad \dots (1)$$

不溶性貴金属粒子は構造材表面にファンデアワール力で比較的弱い粘着力で緩やかに保持される。付着した不溶性貴金属粒子は炉水の流れによるせん断力で機械的に剥ぎ取られる形で、構造材表面から脱離する。脱離速度係数 $\delta$  ( $s^{-1}$ )とレイノルズ数 $Re$ の間には(2)式の相関関係がある。

[0030]

$$\zeta \propto Re^2 \quad \dots (2)$$

炉水中および構造材表面でのマスバランスは(3)式及び(4)式で表される。

[0031]

$$dC/dt = -\delta C + \zeta A S/V \quad \dots (3)$$

$$dA/dt S/V = -\zeta A S/V + \delta C \quad \dots (4)$$

ここで、 $C$ は炉水中の不溶性貴金属粒子の濃度 (ppb,  $mg/m^3$ )、 $A$ は構造材表面における不溶性貴金属粒子の平衡付着量 ( $\mu g/cm^2$ )、 $S$ は構造材の表面積、及び $V$ は原子炉圧力容器内の炉水の容量である。

[0032] 付着した不溶性貴金属微粒子は、構造材表面に発達した酸化皮膜表面に、ファンデアワール力で比較的弱い粘着力で緩やかに乗っかっている。このため、絶えず不溶性貴金属粒子そのものは酸化皮膜表面との間で入れ替わるが、酸化皮膜表面に付着している不溶性貴金属粒子は水素の酸化によりアノード電流を増加させることに寄与する。この結果、水素の酸化によるアノード電流と金属溶解反応によるアノード電流の和である全アノード電流が付着した不溶性貴金属粒子により増大し、構造材の腐食電位を低減させる。

is formed with noble metal of noble metal particle, plural as support and bears noble metal in this and occurs when particle or other insolubility noble metal particle which is formed was filled to furnace water. There is a correlation of Formula (1) between deposition rate coefficient and Reynolds number  $Re$ .

[0029]

$$\delta \propto Re^{0.82} \quad \dots (1)$$

Insolubility noble metal particle is kept leniently with tackiness which is weak in structural material surface relatively with Van der Waals force. in form which with shear force due to flow of the furnace water is stripped in mechanical, liberation it does insolubility noble metal particle which deposits from structural material surface. There is a correlation of Formula (2) between liberation speed coefficient ( $s^{-1}$ ) and Reynolds number  $Re$ .

[0030]

$$\zeta \propto Re^2 \quad \dots (2)$$

Furnace underwater and mass balance with structural material surface are displayed with the Formula (3) and Formula (4).

[0031]

$$dC/dt = -\delta C + \zeta A S/V \quad \dots (3)$$

$$dA/dt S/V = -\zeta A S/V + \delta C \quad \dots (4)$$

Here, as for  $C$  concentration (ppb,  $mg/m^3$ ) of furnace underwater insolubility noble metal particle, as for the  $A$  equilibrium deposited amount ( $\mu g/cm^2$ ) of insolubility noble metal particle in structural material surface, as for  $S$  the surface area of structural material, as for  $V$  it is a capacity of the furnace water inside atomic reactor pressure vessel.

[0032] Insolubility noble metal microparticle which deposits, in oxide film surface which advances in structural material surface with Van der Waals force has rode leniently with relatively weak tackiness. Because of this, you insert insolubility noble metal particle itself always with oxide film surface and substitute but insolubility noble metal particle which has deposited to oxide film surface anode current contributes to increasing with oxidation of hydrogen. As a result, it increases with insolubility noble metal particle where all anode current which is a sum total of anode current due to anode current and metal melting reaction with the oxidation of hydrogen deposits, decreases corrosion potential of structural material.

【0033】この理由を、図9を用いて以下に説明する。図9(a)に模式的に示すように、不溶性貴金属微粒子が付着した構造材表面において、炉水中の酸素(あるいは過酸化水素)の還元による電流(カソード電流)が炉水側から構造材側に流れる。一方、構造材の金属成分が酸化されてイオンとして溶解する反応によって、電流[アノード電流]が構造材側から炉水側に電流(アノード電流)が流れる。また、通常運転時にはわずかではあるが炉水中の水素の酸化による電流がアノード電流に加わる。カソード電流及びアノード電流は、構造材表面でバランスしてお互いに打消し合う。このため、見かけ上、構造材表面では電流は流れない。

【0034】図9(b)は、不溶性貴金属微粒子が構造材表面に付着していない状態での構造材表面における電流バランスを示している。図9(b)では、カソード電流は炉水側から構造材側へ流れるものを正として示す。アノード電流については、逆に構造材側から炉水側へ流れるものを正として示す。酸素(あるいは過酸化水素)の還元による電流(カソード電流)は構造材表面の電位が低下すると増大する。一方、金属の溶解反応による電流は構造材表面の電位が増大すると増大する。また、水素の酸化電流も構造材表面の電位が増大すると増大するが、通常は水素の酸化電流はわずかであるため、アノード電流は構造材の金属の酸化で決まる。こうして、全カソード電流と全アノード電流が等しくなった点(図9(b)における両曲線の交点)に対応する電位が、自然電位、すなわち当該環境、当該材料における腐食電位となる。炉水中の酸素(あるいは過酸化水素)の濃度が増大すると全カソード電流が増大し、電流・電圧曲線が図9(b)において右側にシフトする。この結果、全カソード電流と全アノード曲線との交点が高電位側にシフトする。すなわち、構造材の腐食電位が高くなる。炉水中の酸素(あるいは過酸化水素)の濃度が低下すると全カソード電流が減少し、電流・電圧曲線が図9(b)において左側にシフトする。この結果、全カソード電流と全アノード曲線との交点が低電位側にシフトする。すなわち、構造材の腐食電位が低くなる。特に、構造材を構成する金属の溶解反応は、構造材の表面状態によって異なり、図9(a)に示す酸化被膜の厚さあるいは酸化物の性状によって、電流・電圧曲線が変わる。

[0033] You explain below this reason, making use of Figure 9. As in Figure 9 (a) shown in schematic, current (cathode current) due to reduction of the furnace underwater oxygen (Or hydrogen peroxide) in structural material surface where insolubility noble metal microparticle deposits, flows to structural material side from furnace water side. On one hand, metal component of structural material being done, oxidation current [anode current] from structural material side current (anode current) flows to furnace water side as ion due to thereaction which melts. In addition, it is little at time of normal operation, but current due to oxidation of furnace underwater hydrogen joins to anode current. cathode current and anode current cancel, balance doing with structural materia surface, hitting mutually. Because of this, on apparent, with structural material surface as for current it does not flow.

[0034] As for Figure 9 (b), current balance in structural material surface with state where the insolubility noble metal microparticle has not deposited in structural material surface has been shown. With Figure 9 (b), as for cathode current it shows: those which flow to structural material side from furnace water side as righteousness. Concerning anode current, it shows those which flow to furnace water side from structural material side conversely as righteousness. When voltage of structural material surface decreases, it increases current (cathode current) due to the reduction of oxygen (Or hydrogen peroxide). On one hand, when voltage of structural material surface increases, it increases the current due to dissolution reaction of metal. In addition, when voltage of structural material surface increases also oxidation current of the hydrogen, it increases, but usually as for oxidation current of the hydrogen because it is little, as for anode current it is decided with the oxidation of metal of structural material. In this way, voltage which corresponds to point (In Figure 9 (b) intersection of both curves) where all cathode current and all anode current have become equal, it becomes corrosion potential in the natural voltage namely this said environment and this said material. When concentration of furnace underwater oxygen (Or hydrogen peroxide) increases, all cathode current increases, current \* voltage curve shift does in right side in Figure 9 (b). As a result, intersection of all cathode current and all anode curve shift does on high voltage side. corrosion potential of namely, structural material becomes high. When concentration of furnace underwater oxygen (Or hydrogen peroxide) decreases, all cathode current decreases, current \* voltage curve shift does in left side in Figure 9 (b). As a result, intersection of all cathode current and all anode curve shift does in the low voltage side. corrosion potential of namely, structural material becomes low. Especially, dissolution reaction of metal which forms structural material differs depending upon surface state of structural material, current \* voltage curve changes depending upon thickness of oxide film which is shown in Figure 9 (a) or

【0035】構造材表面に不溶性貴金属微粒子が付着した場合には、貴金属の触媒反応により、炉水中の水素の酸化反応が促進される。この水素の酸化反応による電流が増大する。不溶性貴金属微粒子が付着した場合には、図9(c)に示すように、水素の酸電流がアノード電流を支配するようになり、全アノード電流が図9(c)において右側にシフトする。この結果、全アノード電流と全カソードの交点は低電位側にシフトする。すなわち、構造材の腐食電位が低くなる。

【0036】BWRプラントの原子炉内における炉水の流速は、対象とする場所によって異なるが、平均的には1 m/sである。一方、レイノルズ数算出のために必要な等価直径は、場所によって異なるが、平均的には乱流域の $10^4$ 以上である。このため、付着速度係数 $\delta$ 及び脱離速度係数 $\zeta$ はそれぞれ以下の値を持つ。

$$【0037】 \delta = 1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$\zeta = 3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

平均的な $S/V$ が $7 \text{ m}^{-1}$ であるので、平衡付着量 $A (\mu \text{ g/cm}^2)$ と炉水中の濃度 $C (\text{ppb}, \text{ mg/m}^3)$ とは(5)式の相関がある。

【0038】

$$A = \delta / \zeta C V / S = 5 \times 10^{-1} C \quad \dots (5)$$

(5)式を用いて、炉水中の不溶性貴金属微粒子濃度と構造材表面の付着密度を求めると、図10に示すような相関が得られる。常時、炉水中に10 ppbの不溶性貴金属粒子を懸濁させておくことで、 $5 \mu \text{ g/cm}$ の不溶性貴金属粒子を、常時、構造材表面に保持することができる。このように、わずかな濃度の不溶性貴金属粒子の懸濁により、わずかな水素注入量で構造材の腐食電位を低減することができる。

【0039】更に、発明者等は、驚くべき現象、すなわち、炉水中における不溶性貴金属粒子の濃度を変えた場合、構造材表面に付着している不溶性貴金属粒子の量がその濃度に対応して変化するという現象を発見した。この現象を利用すれば、炉水中の不溶性貴金属粒子濃度の制御、すなわち不溶性貴金属粒子の注入量の制御を行うことによって、希望とする表面密度で不溶性貴金属粒子を構造材表面に常に付着させておくことが可能になる。

properties of oxide.

[0035] When insolubility noble metal microparticle deposits in structural material surface, oxidation reaction of furnace underwater hydrogen is promoted by catalytic reaction of noble metal. current due to oxidation reaction of this hydrogen increases. When insolubility noble metal microparticle deposits, as shown in Figure 9 (c), it reaches point where acid current of hydrogen controls anode current, all anode current shift it does in right side in Figure 9 (c). As a result, shift it does all anode current and intersection of all cathode in the low voltage side. corrosion potential of namely, structural material becomes low.

[0036] Flow rate of furnace water inside atomic reactor of BWR plant differs depending upon site which is made object, but it is a 1 m/s in the average. On one hand, equivalent diameter which is necessary for Reynolds number calculation differs depending upon site, but it is above  $10^4$  of the turbulent flow region in average. Because of this, deposition rate coefficient and liberation rate coefficient have value below each one.

$$【0037】 = 1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \\ = 3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

Because average  $S/V$  is  $7 \text{ m}^{-1}$ , equilibrium deposited amount  $A (\mu \text{ g/cm}^2)$  and furnace underwater concentration  $C (\text{ppb}, \text{ mg/m}^3)$  there is a correlation of Formula (5).

[0038]

$$A = / C V / S = 5 \times 10^{-1} C \quad \dots (5)$$

(5) Making use of formula, when furnace underwater insolubility noble metal microparticle density and deposition density of structural material surface are sought, kind of correlation which is shown in Figure 10 is acquired. Usual, in furnace underwater by fact that suspension it does the insolubility noble metal particle of 10 ppb, insolubility noble metal particle of  $5 \mu \text{ g/cm}$ , usual, can be kept in the structural material surface. This way, corrosion potential of structural material can be decreased with little hydrogen injected amount with suspension of insolubility noble metal particle of little density.

[0039] Furthermore, as for such as inventor, when density of insolubility noble metal particle in the phenomenon and namely furnace underwater which should be surprised was changed, quantity of insolubility noble metal particle which has deposited in structural material surface corresponding to density, phenomenon that was discovered changes. If this phenomenon is utilized, with surface density which is made desired by controlling furnace underwater insolubility noble metal

【0040】

【発明の実施の形態】 前述した新たに発見した現象を利用した本発明の実施例を以下に説明する。

【0041】 BWRプラントに適用した本発明の好適な一実施例である原子炉プラントの運転方法を、図1を用いて説明する。復水器9で蒸気が凝縮して生じた凝縮水は、給水として給水系の配管（給水配管）20を通して、原子炉圧力容器1内に供給される。給水は、原子炉圧力容器1に達するまでに、給水配管20に設けられた復水脱塩器10で浄化され、低圧給水加熱器12及び高圧給水加熱器13で加熱される。ダウンカマ14内の炉水は、再循環系ポンプ21の駆動によって再循環系配管5を通り、下部プレナム2を経由して炉心3に供給される。炉心3内で発生した蒸気は、主蒸気系配管7を通してタービン8に導かれ、復水器9に排出される。蒸気は、原子炉圧力容器1内で炉水の放射線分解で生じた水素を含んでいる。復水器9内のガスは、空気抽出器15によって吸引され、再結合器16及び希ガスホールドアップ装置17を通して外部に放出される。吸引されたガス内に酸素が供給されるので、そのガスに含まれた水素は、再結合器16内で酸素と結合し、水になって除去される。

【0042】 原子炉浄化系（以後、単に炉浄化系という）は、炉浄化系配管23、及び炉浄化系配管23に炉浄化系脱塩器6を有する。炉浄化系配管23は、再循環系配管5と給水配管20とに接続される。不溶性貴金属微粒子は、炉浄化系配管23に接続される粒子供給管24から炉浄化系配管23内に供給される。炉浄化系配管23内に供給された不溶性貴金属微粒子は、給水配管20を経て原子炉圧力容器1内に供給される。更に、不溶性貴金属微粒子は、ダウンカマ14及び下部プレナム2に達する。注入される不溶性貴金属微粒子は、粒径が10  $\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは0.1  $\mu\text{m}$ 以下である。

【0043】 他方、水素は、復水脱塩器10の下流側で注入配管22により給水配管20内に注入される。この

particle concentration namely it controls injected amount of the insolubility noble metal particle, insolubility noble metal particle it becomes possible always to deposit in the structural material surface.

[0040]

[Embodiment of Invention] Working Example of this invention which utilizes phenomenon which is discovered anew you mention earlier is explained below.

[0041] You explain operating method of atomic reactor plant which is a preferred one Working Example of this invention which is applied to BWR plant, making use of Figure 1. steam condensation doing with condenser 9, condensation water which it occurs passing by pipe (water supply pipe) 20 of water supply system as water supplying, is supplied inside the atomic reactor pressure vessel 1. As for water supplying, until it reaches to atomic reactor pressure vessel 1, it is purified being a condensed water desalting vessel 10 which is provided in water supply pipe 20, with low pressure water supply heater 12 and high pressure water supply heater 13 is heated. furnace water inside downカマ 14 passes by recycle pipe 5 due to drive of recycle pump 21, is supplied to furnace heart 3 via bottom preナム 2. steam which occurs inside furnace heart 3, passing by the primary steam pipe 7, is led by turbine 8, is discharged in condenser 9. steam includes hydrogen which inside atomic reactor pressure vessel 1 it occurs with radiation disassembly of furnace water. gas inside condenser 9 is absorbed by air extractor 15, passes by the recombination vessel 16 and rare gas hold up equipment 17 and is discharged to outside. Because oxygen is supplied inside gas which is absorbed, it connects hydrogen which is included in gas, with oxygen inside recombination vessel 16, becomes water and is removed.

[0042] Atomic reactor purification type (From now on, simply furnace purification system you call), furnace purification type pipe 23, has the furnace purification type desalting vessel 6 in and the furnace purification type pipe 23. furnace purification type pipe 23 is connected with to recycle pipe 5 and water supply pipe 20. insolubility noble metal microparticle from particle supply pipe 24 which is connected to furnace purification type pipe 23 is supplied inside furnace purification type pipe 23. insolubility noble metal microparticle which is supplied inside furnace purification type pipe 23, passing by water supply pipe 20, is supplied inside atomic reactor pressure vessel 1. Furthermore, insolubility noble metal microparticle reaches to downカマ 14 and bottom プナム 2. As for insolubility noble metal microparticle which is filled, particle diameter is 10  $\mu\text{m}$  or less, is the preferably 0.1  $\mu\text{m}$  or less.

[0043] Other and hydrogen with downstream side of condenser desalting vessel 10 are filled inside water supply pipe 20 by fil

水素は、給水と共に原子炉圧力容器 1 内に導かれる。このようにして、水素は炉水中に注入される。注入された水素は、炉水と共に、ダウンカマ 14、再循環系配管 5 を経て、下部プレナム 2 及び炉心 3 に達する。水素の注入は、原子炉の定格出力運転時に行われる。

【0044】原子炉圧力容器 1 内に導かれた不溶性貴金属微粒子は、炉内構造物である炉心シュラウド、制御棒案内管、CRDハウジング等の構造物の表面に付着する。しかしながら、この付着した不溶性貴金属微粒子は、構造物の表面から脱離する。前述したように、不溶性貴金属微粒子は、構造物表面への付着、そこからの脱離を繰り返すが、常に、構造物表面に付着している状態を維持する。炉水中の不溶性貴金属微粒子の濃度によって、構造物表面に付着している不溶性貴金属微粒子の表面密度が変化するので、以下のような不溶性貴金属微粒子の注入量の制御を行う。

【0045】炉水中の不溶性貴金属微粒子の濃度が第 1 設定濃度（例えば 10ppb）に達したときに不溶性貴金属微粒子の炉浄化系配管 23 内への注入を停止し、炉水中の不溶性貴金属微粒子の濃度が第 1 設定濃度よりも低い第 2 設定濃度（例えば 1ppb）まで低下したときに不溶性貴金属微粒子の炉浄化系配管 23 内への注入を行う。このような制御の繰り返しによって、構造物接液表面における不溶性貴金属微粒子の付着量を所定の密度範囲に保つことができる。構造物表面への不溶性貴金属微粒子の付着速度が大きくないので、注入された不溶性貴金属微粒子は炉水中にまんべんなく広がる。不溶性貴金属微粒子の付着量は、厳密には、炉水中の不溶性貴金属微粒子の濃度（この値は一次冷却系の場所によらずほぼ同じ）のほか、炉水の流速（厳密にはレイノルズ数）、構造物の表面状態によって異なる。しかし、炉水の流速が大きくて不溶性貴金属微粒子の付着速度が大きい場合は、脱離速度も大きい。この結果、不溶性貴金属微粒子の付着量の場所依存性は、10 倍を越えない範囲でほぼ均一となる。

【0046】構造物表面に付着した不溶性貴金属微粒子の触媒作用によって、構造物表面付近に存在する炉水中に含まれた水素は、酸化される。水素の酸化には、炉水

pipe 22. This hydrogen with water supplying is led inside atomic reactor pressure vessel 1. This way, hydrogen is filled i furnace underwater. hydrogen which was filled, with furnace water, passing by doカマ 14, recycle pipe 5, reaches to bottom プレナム 2 and furnace heart3. Fill of hydrogen is done at time of rated output driving of atomic reactor.

[0044] Insolubility noble metal microparticle which was led inside atomic reactor pressure vessel 1 deposits in surface of thefurnace heaシュラ Aralia cordata Thunb., control rod guide tube, CRD housing or other structural material which is a structure inside furnace. But, this removal it does insolubility noble metal microparticle which deposits, from surfaceof structural material. As mentioned earlier, insolubility noble metal microparticle, repeats deposit to structural material surface andthe removal from over there, but always, state which has depositedin structural material surface is maintained. With density of furnace underwater insolubility noble metal microparticle, because surface density of theinsolubility noble metal microparticle which has deposited in structural material surface changes, like below it controls injected amount of insolubility noble metal microparticle.

[0045] When concentration of furnace underwater insolubility noble metal microparticle reaches to 1stsetting concentration (for example 10 ppb), it stops fill to inside furnace purification typepipe 23 of insolubility noble metal microparticle, when concentration of furnace underwater insolubility noble metal microparticledecreasing to low 2nd setting concentration (for example 1 ppb) in comparison with 1stsetting concentration, it fills to inside furnace purification type pipe 23 ofthe insolubility noble metal microparticle. With repetition of this kind of control, it is possible to maintain deposited amount of insolubility noble metal microparticle in structural material liquid contact surface at specified deinsity range. Because deposition rate of insolubility noble metal microparticle to structural material surface is not large, insolubility noble metal microparticlewhich was filled spreads to furnace underwater evenly. deposited amount of insolubility noble metal microparticle differs to strictness, other than concentration (This value almost with site of primary cooling system same)of furnace underwater insolubility noble metal microparticle, flow rate of furnace water (Strictly Reynolds number), depending upon surface state of structural material. But, flow rate of furnace water being large, site where the deposition rate of insolubility noble metal microparticle is large removal speed is large. As a result, site dependency of deposited amount of insolubility noble metal microparticle almost becomes theuniform in range which does not exceed 10 times.

[0046] Hydrogen which is included in furnace underwater which exists inthe structural material surface vicinity with catalysis of insolubility noble metal microparticle which deposits in

に含まれた酸素（または過酸化水素）が消費される。水素の酸化によって発生する水素の酸化電流がアノード電流を支配し、図9（c）に示すように、全アノード電流と全カソード電流との交点が、低電位側にシフトする。従って、構造材の腐食電位が減少し、構造材の腐食が抑制される。炉水中での水素の酸化によって、ダウンカム14及び下部プレナム2における炉水中の酸素（あるいは過酸化水素）の濃度が低減され、腐食環境が緩和される。

【0047】 貴金属は、イオンではなく不溶性貴金属微粒子であるため、炉浄化系脱塩器6内のイオン交換樹脂によって除去されることも少なく、また粒子径が小さいため樹脂層にトラップされにくい。炉心内に装荷されている燃料棒表面においては、不溶性貴金属微粒子が沸騰析出するものの、不溶性貴金属微粒子と鉄クラッドとの相互作用も小さいので、不溶性貴金属微粒子は燃料棒表面から容易に再離脱する。このように、不溶性貴金属微粒子は炉水から取り除かれることが少ないので、一旦注入すると長期間補給することなく、炉水中における不溶性貴金属微粒子の濃度があるレベルに保たれる。この結果、炉水中における不溶性貴金属微粒子の濃度とバランスする構造材表面の不溶性貴金属微粒子密度も望ましい範囲に保たれる。従って、構造材の腐食電位を継続的に低く保つことができる。

【0048】 炉水中の不溶性貴金属微粒子の濃度が低下し、追加量の添加が必要になった場合には、前述の制御により、原子炉の運転中で炉水が高温であっても炉浄化系から不溶性貴金属微粒子を注入することができる。したがって、本実施例は、NMCAのように低温（約140～150℃）の状態を2日も維持する必要はないので、プラントの稼働率を向上できる。不溶性貴金属微粒子は、高温の炉水中に注入されても熱的に安定であるため、分解することも少なく、炉水中に懸濁する。ステンレス鋼を中心とした一次冷却系構造材表面にもわずかな量の不溶性貴金属微粒子の付着はあるが、これも炉水の流れによる脱離の影響が大きく、炉水から除去される不溶性貴金属微粒子の量はわずかで、付着と脱離がバランスして、わずかな量の付着が期待される。

structural material surface, is done oxidation. oxygen (Or hydrogen peroxide) which is included in furnace water is consumed in the oxidation of hydrogen. oxidation current of hydrogen which occurs due to oxidation of hydrogen controls anode current, as shown in Figure 9 (c), intersection of all anode current and all cathode current, shift does in low voltage side. Therefore, corrosion potential of structural material decreases, corrosion of structural material is controlled. At furnace underwater with oxidation of hydrogen, Kamada 14 and concentration of furnace underwater oxygen (Or hydrogen peroxide) in bottom plenum 2 are decreased, corrosive environment is eased.

[0047] Because as for noble metal, is not a ion and is a insolubility noble metal microparticle, also it is few, to be removed by ion exchange resin inside furnace purification type desalting vessel 6 in addition because particle diameter is small, trap are difficult to be done in resin layer. Although insolubility noble metal microparticle boiling precipitates regarding fuel rod surface which loading is done inside furnace heart, because also interaction of the insolubility noble metal microparticle and iron cladding is small, it re-separates insolubility noble metal microparticle from fuel rod surface easily. This way, because insolubility noble metal microparticle it is few, to be removed from furnace water, when it fills once, it is maintained at level which has the density of insolubility noble metal microparticle in furnace underwater long period without replenishing. As a result density and it is maintained at range where also the insolubility noble metal microparticle density of structural material surface which balance of insolubility noble metal microparticle in furnace underwater is done is desirable. Therefore, to maintain low at continual it is possible corrosion potential of the structural material.

[0048] When concentration of furnace underwater insolubility noble metal microparticle decreases, addition of the added amount becomes necessary, furnace water high temperature being in on stream of atomic reactor with aforementioned control, insolubility noble metal microparticle can be filled from furnace purification system. Therefore, as for this working example, like NMCA because state of the low temperature (Approximately 140 to 150 °C) it is not necessary to maintain also 2 day, working efficiency of the plant it can improve. insolubility noble metal microparticle, being filled in furnace underwater of high temperature, because it is a stability in thermal, it is little, suspension does also in furnace underwater to disassemble. There is deposit of insolubility noble metal microparticle of little quantity even in primary cooling system structural material surface which designates stainless steel as center, but as for quantity of the insolubility noble metal microparticle to which influence of removal this with flow of the furnace water is large, is removed from furnace water barely deposit and removal doing balance, deposit of little quantity



【0049】本実施例は、NMCAに比べて不溶性貴金属微粒子の注入操作も簡単である。本発明の他の実施例である原子炉プラントの運転方法を、図2に用いて説明する。本実施例は、図1の実施例のように不溶性貴金属微粒子を圧力の高い炉水浄化系から注入するのではなく、圧力の低い復水系から注入するものである。復水系の給水配管20から注入された不溶性貴金属微粒子の一部は復水フィルタ（図示せず）及び復水脱塩器10でトラップされる。しかし、元々が中性の不溶性貴金属微粒子であるため、時間遅れはあっても復水フィルタ及び復水脱塩器10を通過し、原子炉圧力容器1内に流入する。

【0050】本実施例も、図1の実施例と同じ効果を生じる。更に、本実施例は、復水昇圧ポンプ入口から注入することにより、より低い圧力で注入が可能となり、注入効率の向上及び信頼性の向上が図られる。

【0051】本発明の他の実施例である原子炉プラントの運転方法を図3を用いて以下に説明する。本実施例は、図2の実施例の構成において、炉浄化系脱塩器6及び復水脱塩器10に、Na型カチオン樹脂を充填したものである。Na型カチオン樹脂を用いることによって、原子炉圧力容器1内の炉水は、弱アルカリとなる。本実施例は、不溶性貴金属微粒子の注入と弱アルカリ制御とを併用している。

【0052】炉水が弱アルカリとなることによって、構造材表面に存在する亀裂先端部での腐食電位を減少することができる。このため、亀裂の進展が抑制される。本実施例は、図2の実施例で生じる効果も得ることができる。

【0053】不溶性貴金属微粒子は復水あるいは炉水浄化系の脱塩器あるいはフィルタで補足されにくく、その結果、注入された不溶性貴金属微粒子が効果的に構造材表面に付着するので、構造材の腐食電位低減に効果的である。しかしながら、原子炉圧力容器1内の炉水をボトムドレイン配管4を通して排出する場合、排出する炉水中への不溶性貴金属微粒子の移行を阻止することが困難になる。0.1  $\mu\text{m}$  以下という非常に微小な不溶性貴金属微粒子ではあるが、ボトムドレイン配管4に活性炭充填塔（図示せず）を設置することによって、排出された炉水に含まれた不溶性貴金属微粒子を活性炭で取り除くことができる。活性炭を用いることによって、不溶性貴

isexpected.

[0049] This working example injection operation of insolubility noble metal microparticle is simple in comparison with the NMCA. Using operating method of atomic reactor plant which is an other Working Example of this invention, for the Figure 2, you explain. this working example, like Working Example of Figure 1 insolubility noble metal microparticle is not to fill from the furnace water purification system where pressure is high, is something which is filled from condensate system where pressure is low. Portion of insolubility noble metal microparticle which was filled from water supply pipe 20 of condensate system the trap is done with condensate filter (not shown) and condensate desalting vessel 10. But, because it is insolubility noble metal microparticle of neutral originally, the time lag being, passes condensate filter and condensate desalting vessel 10, flows into the atomic reactor pressure vessel 1.

[0050] Also this working example, causes same effect as Working Example of Figure 1. Furthermore, as for this working example, fill with a lower pressure becomes possible by filling from condensate pressurizing pump inlet, improvement of injection efficiency and improvement of reliability are assured.

[0051] Operating method of atomic reactor plant which is an other Working Example of this invention is explained below making use of Figure 3. this working example, in furnace purification type desalting vessel 6 and the condensate desalting vessel 10, Na type cation resin is something which is filled at time of constituting Working Example of Figure 2. furnace water inside atomic reactor pressure vessel 1 becomes weak alkali by using Na type cation resin. this working example has jointly used with fill and weak alkali control of the insolubility noble metal microparticle.

[0052] Corrosion potential with crack end part which exists in structural material surface due to fact that furnace water becomes weak alkali, can be decreased. Because of this, development of crack is controlled. this working example can acquire also effect which it occurs with Working Example of Figure 2.

[0053] Insolubility noble metal microparticle to be difficult to be supplemented with desalting vessel or the filter of condensate or furnace water purification type, because as a result, insolubility noble metal microparticle which was filled in effective deposits in structural material surface, it is an effective in corrosion potential decrease of structural material. But, when furnace water inside atomic reactor pressure vessel 1 is discharged through the bottom drain pipe 4, it becomes difficult to obstruct movement of insolubility noble metal microparticle to the furnace underwater which is discharged. As for it is a fine insolubility noble metal microparticle very, 0.1  $\mu\text{m}$  or less it is possible to remove insolubility noble metal microparticle which

金属微粒子を炉水から効率よく除去できる。不溶性貴金属微粒子を補足したあとの活性炭は、活性炭充填塔から取り出され、焼却装置で焼却処理される。活性炭の焼却は、放射性廃棄物を著しく減容することができる。

【0054】また、注入された不溶性貴金属微粒子は構造材のみでなく、燃料棒表面にも付着して放射化され、その後、容易に炉水中に戻るため、放射化されて有害な放射性物質を生成する核種を、不溶性貴金属微粒子に用いることは得策ではない。

【0055】Pt, Pdなどはその放射化娘核に有害な核種を持たないため、不溶性貴金属微粒子に用いるのに好適である。また、担体としても例えばシリカ、アルミナなどにおいては長半減期の核種を生成しないとの理由で好適である。

【0056】

【発明の効果】本発明によれば、原子炉の構造材の腐食電位を減少できると共に、プラントの稼働率を向上できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の好適な一実施例である原子炉プラントの運転方法を適用する原子炉プラントの構成図である。

【図2】本発明の他の実施例である原子炉プラントの運転方法を適用する原子炉プラントの構成図である。

【図3】本発明の他の実施例である原子炉プラントの運転方法を適用する原子炉プラントの構成図である。

【図4】原子炉プラントにおける炉水の放射線分解を示す説明図である。

【図5】水素注入効果を示す特性図である。

【図6】注入水素量に対する原子炉内での酸素、水素、過酸化水素濃度の変化を示す特性図である。

is included in furnace water which is discharged, but by installing activated charcoal-packed column (not shown) in bottom drain pipe 4, with activated carbon. insolubility noble metal microparticle can be removed from furnace water efficiently by using the activated carbon. After supplementing insolubility noble metal microparticle, activated carbon is removed from activated charcoal-packed column, the incineration is done with incineration equipment. incineration of activated carbon to be considerable volume reducing can do radioactivity waste.

[0054] In addition, in order insolubility noble metal microparticle which was filled activates, not to be only a structural material, depositing even in fuel rod surface, after that, to return to furnace underwater easily, activating, fact that it uses the nuclear specie which forms damaging radioactive substance, for insolubility noble metal microparticle is not good plan.

[0055] Because as for Pt, Pd etc it does not have toxic nuclear specie in the activation daughter nucleus, it is ideal in order to use for insolubility noble metal microparticle. In addition, unless nuclear specie of long half-life is formed regarding the for example silica, alumina etc as support, it is ideal in reason.

[0056]

[Effects of the Invention] According to this invention, as corrosion potential of structure material of atomic reactor can be decreased, working efficiency of plant it can improve.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1] It is a configuration diagram of atomic reactor plant which applies operating method of atomic reactor plant which is a preferred one Working Example of this invention.

[Figure 2] It is a configuration diagram of atomic reactor plant which applies operating method of atomic reactor plant which is an other Working Example of this invention.

[Figure 3] It is a configuration diagram of atomic reactor plant which applies operating method of atomic reactor plant which is an other Working Example of this invention.

[Figure 4] It is an explanatory diagram which shows radiation disassembly of furnace water in the atomic reactor plant.

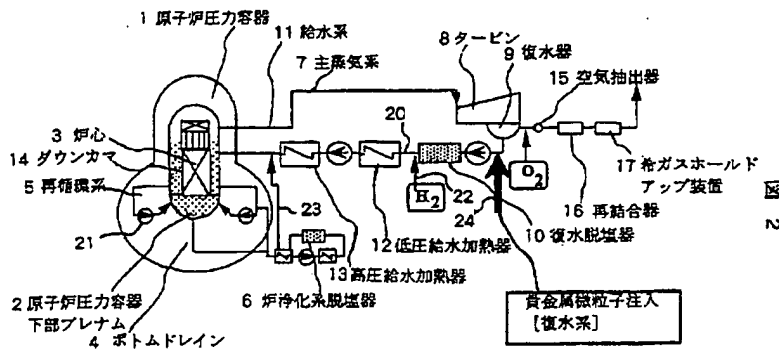
[Figure 5] It is a characteristic graph which shows hydrogen fill effect.

[Figure 6] It is a characteristic graph which shows change of oxygen, hydrogen, hydrogen peroxide concentration inside atomic reactor for the fill hydrogen amount.



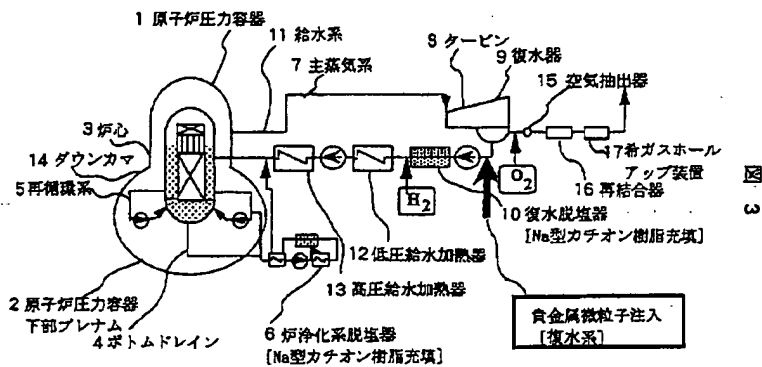
【圖 2】

[Figure 2]



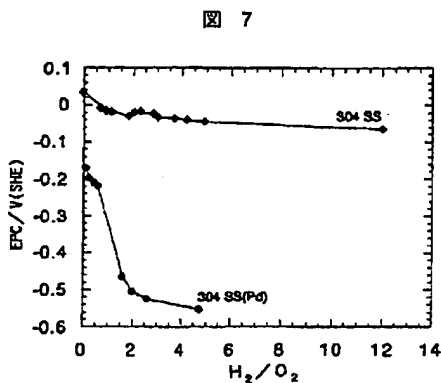
【図 3】

[Figure 3]



【圖 7】

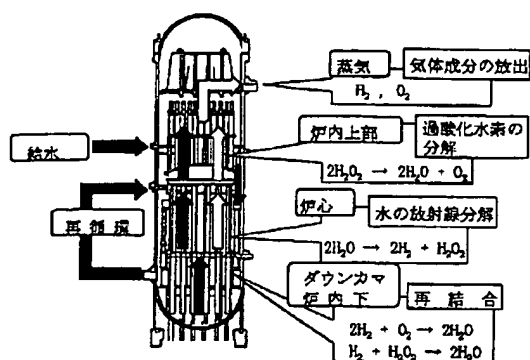
[Figure 7]



【図 4】

[Figure 4]

図 4



【図 5】

[Figure 5]

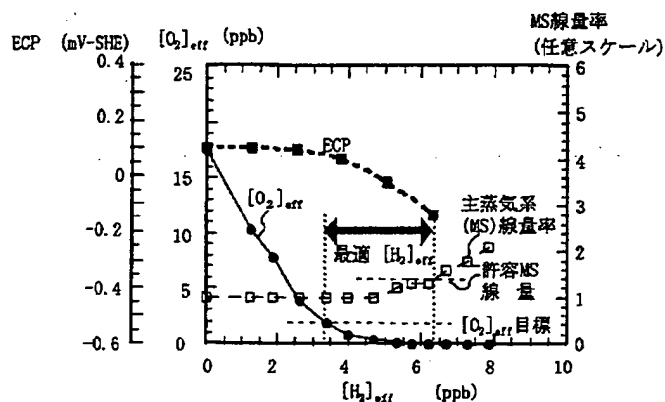
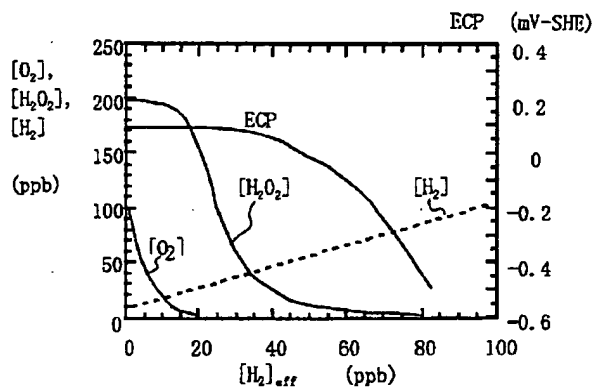


図 5

【図 6】

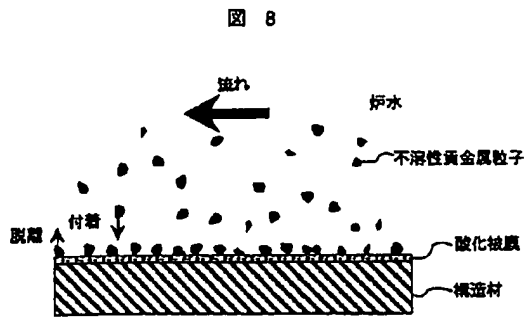
[Figure 6]

図 6



【图 8】

[Figure 8]



【图 10】

[Figure 10]

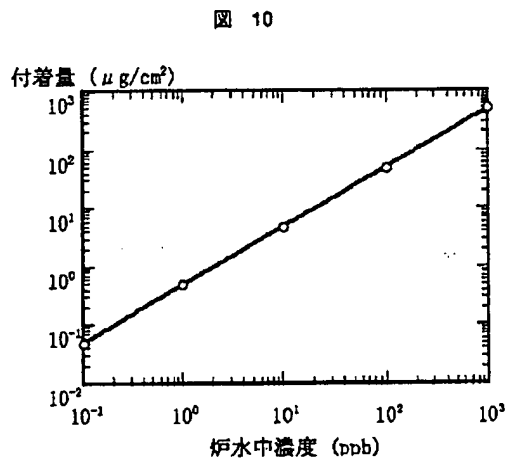
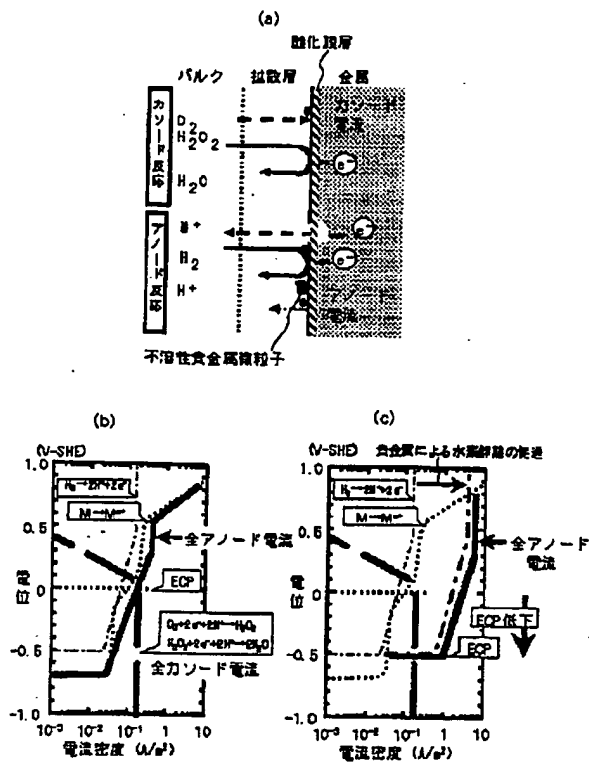


図 9



【図 9】

[Figure 9]